

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

METHOD FOR MANUFACTURE OF GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR BATTERY

Patent Number: JP59186265

Publication date: 1984-10-23

Inventor(s): OOO FUMIO; others: 01

Applicant(s):: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK

Requested Patent: JP59186265

Application Number: JP19830060149 19830406

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M4/90

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide an economical gas diffusion electrode with decreased precious metal catalyzer used therein but having catalysis equal to or higher than the conventional electrode having a larger amount of precious metal catalyzer, by combining manganese oxide, precious metal oxide having catalysis, and active carbon.

CONSTITUTION: A mixture of a water solution of manganese sulfate including hydrophilic polymer and a water solution of salt of metal having catalysis is added with caustic alkali to be alkalized and a hydroxide is thereby synthesized. Then oxygen is sent into the same and an oxide is synthesized by air oxidation. The synthesized oxide is heat-decomposed in an oxidizing or non-oxidizing atmosphere and an oxide having highly active catalysis is produced. This oxide is kneaded together with active carbon, current conducting material, and water-repellent bonding agent and then spread over the current collector 3, and thus the gas diffusion electrode 4 integrating the catalyzer layer 2 spread over the current collector 3 is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—186265

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 4/90

識別記号

庁内整理番号
X 7268—5H

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 電池用ガス拡散電極の製造法

⑯ 発明者 太田 璋

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 特 願 昭58—60149

⑱ 出 願 昭58(1983)4月6日

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑳ 発 明 者 大尾文夫

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

電池用ガス拡散電極の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 親水性ポリマーを含有した硫酸マンガン水溶液と、触媒能を有する金属の塩類の水溶液とを混合し、かつ粘性アルカリでアルカリ性液とする工程と、この混合液に酸素を吹き込み、前記マンガンと触媒能を有する金属の水酸化物を合成する工程と、得られた水酸化物を加熱分解して酸化物とする工程と、前記酸化物を活性炭粉末、導電材及び親水性結着剤と混練して集電体に塗着する工程とからなる電池用ガス拡散電極の製造法。

(2) 親水性ポリマーとして、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、アルギン酸塩からなる群より選択したいずれかを0.05～0.3重量%含有してなる特許請求の範囲第1項記載の電池用ガス拡散電極の製造法。

(3) 触媒能を有する金属が、白金、銀、鉄、コバルト、パラジウム、ニッケル、セリウムからなる群より選択されたいずれかである特許請求の範囲第1項記載の電池用ガス拡散電極の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、正極活物質に酸素を使用する電池、例えばボタン形空気電池のガス拡散電極の製造法に関するものである。

従来例の構成とその問題点

従来、ガス拡散電極の触媒には種々のものが提案されている。これらのうち活性炭を触媒に使用するものでは、これを白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、マンガン酸化物(MnOx)などと混合するか、又は活性炭上にこれらを付着させることにより、特性を改良しようという提案がなされてきた。一般に、長期にわたって使用する燃料電池や二次電池などでは、高価な貴金属を多量に使用してもその価値はあるが、近年補聴器関係に電源として使用されはじめたボタン形の空気電池

は一次電池であり、通常2~3週間で寿命が過ぎ取り換えられるため、高価な貴金属を多量に使用することは、コスト高を招いて好ましくない。従って、安価な触媒が望まれ安価なマンガン酸化物を触媒に応用する試みが種々なされているが、十分に満足しうるものは現在のところ得られていない。

発明の目的

本発明はマンガン酸化物と、他の触媒能を有した貴金属酸化物と、活性炭とを組み合わせ、貴金属触媒の添加量を減少させても従来の貴金属触媒を多量に用いたものと同等ないしはそれ以上の触媒活性を有する安価なガス拡散電極を提供することを目的とする。

発明の構成

すなわち本発明は、親水性ポリマーを含有した硫酸マンガン水溶液と、他の触媒能を有した金属の塩類の水溶液との混合液に、か性アルカリを加えてアルカリ性液として水酸化物を合成し、ついで酸素を送り込んで空気酸化により酸化物を合成

マンガン酸化物に対し金属触媒が重量パーセントで0.03~5.0%の範囲で十分有効であった。

本発明によって得られた酸化物が後述のように高い活性を示す理由は、現在のところ十分に解明できていないが、次の様に考えられる。すなわち、上記のような条件下で作られた酸化物、特にマンガン酸化物の表面状態、あるいは内部状態を電子顕微鏡で観察すると、細孔の発達した多孔体であり、この多孔体に様に他の触媒能を有した金属、あるいは金属酸化物が散在しており、これが一つの要因と考えられる。特に分解温度が300~600℃、加熱時間が1~3時間のものは、細孔分布が均一で、しかも表面積の大きい緻密な多孔体となっており、酸素との接触面積が最大であり、触媒活性点が多大である。

これは、硫酸マンガン水溶液及び他の触媒能を有する金属の塩類の混合水溶液をアルカリ性液下で水酸化物を合成し、ついで酸素を吹き込んで水酸化物を空気酸化して酸化物に合成する際に、保護コロイドの作用を成す前

し、この合成物を酸化性雰囲気、あるいは非酸化性雰囲気下で熱分解して高活性な触媒能を有した酸化物となした後、活性炭、導電材及び親水性結着剤とともに混練して集電体に塗着することを特徴とするものである。

なお、親水性ポリマーとしては、保護コロイドの作用を有する水溶性高分子が有効であり、例えばポリビニルアルコール、ポリメチルメタアクリレート、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、アルギン酸のナトリウム塩の群から選ばれるものであれば良い。また、その添加量としては、硫酸マンガン1モル/l溶液、及び他の触媒能を有する金属例えば白金、銀、鉄、コバルト、パラジウム、ニッケル、セリウム1モル/l水溶液に対し、重量パーセントで0.05~0.3%添加したものが有効である。0.05%以下では保護コロイドとして有効に作用せず、0.3%以上であると親水性ポリマー同志が凝集するため触媒金属が均一に分散しない。なお、熱分解によって得られるマンガン酸化物と他の金属触媒との構成比は、

述の親水性ポリマーを所定量添加することにより、生成する水酸化物が反応時に相互に凝縮して二次粒子を形成し、粒径が数十ミクロン以上の塊状となることを防止し、水酸化物を加熱分解して、酸化物を合成した時に粒径が数十ミクロン以上の塊状とならず、数ミクロンの微細な触媒粒子が生成し、触媒としての有効表面積の減少を防止することによる。

また合成された水酸化物の粒径が数ミクロンで、比較的均一な粒子が合成されるため、酸化時における脱水反応が個々の粒子において一定の割合で進行し、性状の均一な触媒粒子が製造可能となることにもよる。

実施例の説明

以下、本発明の実施例を説明する。

まず、硫酸マンガンの1モル/l水溶液を調製する。次に他の触媒塩、例えば硫酸第1鉄の1モル/l水溶液を調製する。次にこれ等の水溶液に親水性ポリマー、例えばポリビニルピロリドンを重量パーセントで0.05~0.3%各々添加し、完全に溶

解させる。次に前記の硫酸マンガン水溶液と硫酸第1鉄水溶液を良く攪拌しながら所定の割合に混合し、次にpHが10~13になるようにか性アルカリ、例えば水酸化カリウムを添加して水酸化物を合成する。次に酸液を200cc/分の流量で吹き込み水酸化物を空気酸化して、酸化物の沈殿物を得る。次に沈殿物をろ過し、温水でろ液が中性近くになるまで洗浄し、真空乾燥器で乾燥させる。次に酸化性、あるいは非酸化性雰囲気中の電気炉中で温度300~600℃で、1~3時間加熱を行なって、主成分が高活性なマンガン酸化物である触媒材を得る。この触媒材30重量部、活性炭40重量部、撥水性結着剤としてのフッ素樹脂20重量部及び導電材としての黒鉛10重量部の混合物に適量の水を加えてペースト状とし、これを集電体であるニッケルネットに塗着後乾燥し、総厚が0.4~0.5mmのガス拡散電極を作製する。この電極をニッケル極を対極として陰分極を行なって、酸化水銀参照電極に対する電位変化、つまり分極特性を比較した。この際の電極面積は1cm²とし、

ニッケルを添加したもの。

なお、本発明品である(A)~(D)、及び比較例の(E)は、いずれも熱分解温度300~600℃、加熱時間を1~3時間として、酸化性雰囲気あるいは非酸化性雰囲気中で処理を行なったものである。

第2図は本発明のガス拡散電極を用いたボタン形空気電池の半断面図であり、図中1は正極容器で、その内部には、触媒層2を集電体であるニッケルネット3に塗着一体化したガス拡散電極4、撥水膜5、セパレータ6が挿入されている。また負極亜鉛7は負極容器8内に充填されている。9は絶縁封口ガスケット、10は空気拡散と万一の漏液を防止するための支持紙、11は空気供給孔である。

発明の効果

以上のように本発明によれば、マンガン酸化物を主体として安価で、かつ高活性の触媒能を有するガス拡散電極を得ることができるものである。

4、図面の簡単な説明

第1図はガス拡散電極の分極特性を示す図、第

2図は同ガス拡散電極を備えたボタン形空気電池の半断面図である。

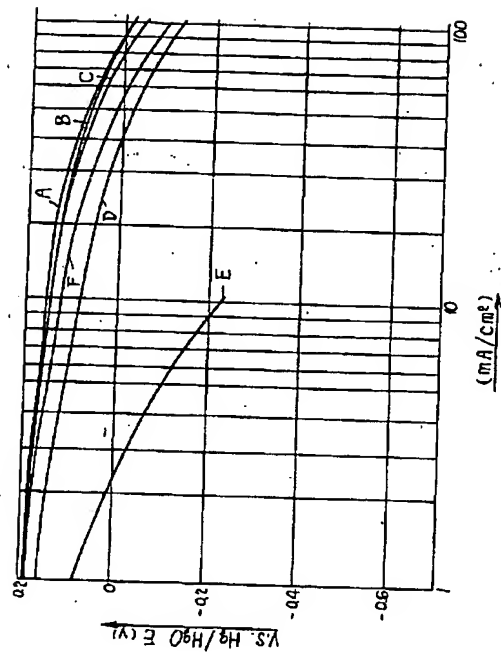
- (A) マンガン酸化物に銀を0.08重量部添加したもの。なお銀は硝酸銀水溶液からの析出物とし、親水性ポリマーとしてはポリビニルアルコールを0.07重量部添加した。
- (B) マンガン酸化物に鉄を0.2重量部添加したもの。なお鉄は、硫酸第1鉄溶液からの析出物とし、親水性ポリマーとしてはポリビニルピロリドン0.15重量部添加した。
- (C) マンガン酸化物にニッケルを2.5重量部添加したもの。なお、ニッケルは硫酸ニッケル溶液からの析出物とし、親水性ポリマーとしてはアルギン酸ナトリウムを0.05重量部添加した。
- (D) 従来品で、活性炭に1重量部白金を付着させたもの。
- (E) 従来品で、活性炭のみのもの。
- (F) 前記(C)で、親水性ポリマーを添加しないでニ

2図は同ガス拡散電極を備えたボタン形空気電池の半断面図である。

- 1……正極容器、2……触媒層、3……集電体、4……ガス拡散電極、5……撥水膜、6……セパレータ、7……負極亜鉛、8……負極容器。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

